

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 61093133
PUBLICATION DATE : 12-05-86

APPLICATION DATE : 12-10-84
APPLICATION NUMBER : 59213668

APPLICANT : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC;

INVENTOR : NINOMIYA AKIYUKI;

INT.CL. : C07C 31/18 C07C 29/86

TITLE : METHOD OF RECOVERING POLYHYDRIC ALCOHOL

ABSTRACT : PURPOSE: To extract polyhydric alcohols with butylaldehyde as an extractant, from a reaction product solution containing a formate and the polyhydric alcohols prepared by a reaction between the butylaldehyde and formaldehyde.

CONSTITUTION: A butylaldehyde is reacted with formaldehyde in the presence of water and an alkali (earth) metal hydroxide, and neutralized to give a neutralized reaction product containing polyhydric alcohols (neopentyl glycol and trimethylolpropane) corresponding to the formate and the butylaldehyde, and the reaction product is extracted with the butylaldehyde to recover the polyhydric alcohols. A volume of an extractant is preferably 0.5-3 times as much as the reaction product solution to be extracted, the extractant may be used once or dividedly (the latter is preferable).

USE: A raw material for chemical syntheses and a raw material for synthetic resin.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-093133

(43)Date of publication of application : 12.05.1986

(51)Int.Cl.

C07C 31/18

C07C 29/86

(21)Application number : 59-213668

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 12.10.1984

(72)Inventor : NINOMIYA AKIYUKI

(54) METHOD OF RECOVERING POLYHYDRIC ALCOHOL

(57)Abstract:

PURPOSE: To extract polyhydric alcohols with butylaldehyde as an extractant, from a reaction product solution containing a formate and the polyhydric alcohols prepared by a reaction between the butylaldehyde and formaldehyde.

CONSTITUTION: A butylaldehyde is reacted with formaldehyde in the presence of water and an alkali (earth) metal hydroxide, and neutralized to give a neutralized reaction product containing polyhydric alcohols (neopentyl glycol and trimethylolpropane) corresponding to the formate and the butylaldehyde, and the reaction product is extracted with the butylaldehyde to recover the polyhydric alcohols. A volume of an extractant is preferably 0.5W3 times as much as the reaction product solution to be extracted, the extractant may be used once or dividedly (the latter is preferable).

USE: A raw material for chemical syntheses and a raw material for synthetic resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-93133

⑤ Int.Cl.⁴

C 07 C 31/18
29/86

識別記号

庁内整理番号

7457-4H

④ 公開 昭和61年(1986)5月12日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑬ 発明の名称 多価アルコールの回収法

⑮ 特 願 昭59-213668

⑯ 出 願 昭59(1984)10月12日

⑰ 発 明 者 二 宮 咲 之 倉敷市水島海岸通3-10 三菱瓦斯化学株式会社水島工場内

⑰ 出 願 人 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑱ 代 理 人 弁理士 小堀 貞文

明 細 書

1. 発明の名称

多価アルコールの回収法

2. 特許請求の範囲

ブチルアルデヒド類とホルムアルデヒドとを、水およびアルカリ金属水酸化物またはアルカリ土金属水酸化物の存在下で反応させたのち中和して得られた少くとも塩酸塩と該ブチルアルデヒド類に対応する多価アルコールとを含有する中和反応生成液からの該多価アルコールの回収法において、該ブチルアルデヒド類を抽剤として該多価アルコールを溶媒抽出することを特徴とする多価アルコールの回収法

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は多価アルコールの回収法に関わり、さらに詳細には、ブチルアルデヒド類とホルムアルデヒドから得られた多価アルコールであるネオペンチルグリコール(2, 2-ジメチルグ

リコール(1, 3)以下NPGと記す)またはトリメチロールプロパン(以下TMPと記す)を回収する方法に係わる。

NPGおよびTMPは多くの特異な性質を有する化合物であつて、線状ポリエステル、アルキッド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂およびポリカーボネートなどのポリエステル系ポリマー、ポリエステルイソシアナート、線状ポリウレタンなどのウレタン系ポリマーならびに有機エステル、無機エステルなどの誘導体と広範な用途に使用されている工業上極めて有用な化合物である。

(従来の技術)

従来、TMPおよびNPGの工業的回収法の1つとして溶媒抽出法があるが、そのときの抽剤としては、メチレンクロライド、トリクロルエチレン、石油エーテル、ジエチルエーテル、ベンゼン、トルエン、パラキシレンおよびn-ノナン、炭素数4~12のケトン類ならびに炭素数5~10のエーテル(たとえばNPGにつ

特開昭61- 93133(2)

いては特公昭43-26283号公報)などが公知である。

メチレンクロライド、トリクロロエチレン、ベンゼンおよびトルエンなどを使用した場合には、中和反応生成液中のギ酸塩濃度が高くなるとこれらの溶媒とこの中和反応生成液との混合液は静置しても懸濁状態あるいは三層になり、また、抽出液相に抽出された目的物質の量によつて抽出層と抽残層との間で層の逆転が起こるなど工業的実施において、特に連続抽出における抽剤として使用するには不適当であつた。

また、石油エーテルは目的物質の溶解性が小さく、ジエチルエーテルは沸点があまりにも低過ぎ常温下でも大気中への逸散が大ききギ酸塩の溶解性が大きいこと等の欠点を有し、どちらも実用に適しなかつた。

炭素数4~12のケトン類は中和反応生成液中のギ酸塩濃度の如何にかかわらず、層の逆転などを起こさないという点では良好な抽出溶剤であるが、本発明の目的とする多価アルコール

の合成反応時に副反応生成物として副生された着色物質をも溶解する。従つて、これらのケトン類を抽出溶剤として使用して高純度の、特に不飽和ポリエステル用の多価アルコールを得るためには、目的とする多価アルコールを含有する中和反応生成液中に、着色物質が実質的に含まれていないこと、抽出液から着色物質の除去、または抽出液から溶剤を除去したあと再結晶するか、または段数の大きい蒸留塔を使用して念入に精留を行うなどの精製が必要であつた。

また、公害防止の観点から連続化製造プロセスではクローズドシステムで行なうことが好ましいが、炭素数4~12のケトン類がNPG生成の反応系にわずかでも混入してくると特にハーゼン色数の小さな熱安定性良好の不飽和ポリエステル製造用に好適な多価アルコールが得られないことから前記ケトン類の循環使用は好ましくなく、クローズドシステム化の障害となつていた。

また5~10のエーテル類は爆発などの危険

性の高い過酸化化物に変化し易いこと、また溶解度があまり大きくないなどの欠点を有し、これもまた実用には適さない。

(問題点を解決するための手段、作用)

本発明はかかる欠点を解消し、高い回収率で、かつ高品質の多価アルコールを工業的に有利に回収する方法を提供するものである。

すなわち、本発明は、ブチルアルデヒド類とホルムアルデヒドとを水およびアルカリ金属水酸化物またはアルカリ土金属水酸化物の存在下で反応させたのち中和して得られた少くともギ酸塩と該ブチルアルデヒド類に対応する多価アルコールとを含有する中和反応生成液からの該多価アルコールの回収法において、該ブチルアルデヒド類を抽剤として該多価アルコールを溶媒抽出することを特徴とする多価アルコールの回収法である。

本発明の回収法を適用しうる中和反応生成液は、少くともギ酸塩と原料ブチルアルデヒド類に対応する多価アルコールを含有していればよ

く、多価アルコール生成反応条件などについては特に制限はない。

本発明でのブチルアルデヒド類とは、ノルマルブチルアルデヒド(以下 nBA と記す)またはイソブチルアルデヒド(以下 iBA と記す)であり、これらの原料ブチルアルデヒド類から常法によつて対応する多価アルコール—nBAからはTMP、iBAからはNPG—を含有する反応生成液が得られる。

すなわち、nBAまたはiBAと、これに対して化学量論量乃至僅かに過剰量のホルムアルデヒドとを、水ならびにたとえば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物またはたとえば水酸化カルシウムおよび水酸化バリウムなどのアルカリ土金属水酸化物の存在下で反応させて目的とするTMPまたはNPGが得られる。

なお、ホルムアルデヒドおよび水として通常はホルムアルデヒド水溶液が使用され、ホルムアルデヒド濃度には特に制限はないが、通常は

特開昭61- 93133(3)

N P G製造用には37～43％程度、T M P製造用には10～20％程度とされる。前者としてはホルマリンが好ましく、後者としては水に稀釈されたホルマリンが好ましい。

このようにして得られた反応生成液は常法の如く酸を使用して中和して中和反応生成液となして抽出に付される。この中和に使用される酸としてギ酸が好ましい。

N P G製造時には、中和反応生成液がそのまま抽出に付される。また、T M P製造時には、中和反応生成液がそのまま、好ましくは濃縮して(濃縮された反応生成液を以下では濃縮反応生成液と記す)たとえば水のような低沸点成分を除去して抽出に付される。

本発明で使用される抽剤として、原料ブチルアルデヒド類と同じブチルアルデヒド類が使用される。すなわち、原料ブチルアルデヒド類としてn B Aを使用したときには抽剤としてはn B Aが、また原料ブチルアルデヒドとしてi B Aを使用したときには抽剤としてはi B Aがそ

れぞれ使用される。

抽剤のブチルアルデヒド類は、通常はその品質および純度などが原料ブチルアルデヒド類の品質および純度などと同等のものが使用されるが、異なる品質および純度などの^{ブチル}アルデヒド類を使用することもできる。

抽剤量は、抽出方式、抽出装置の型式、種類などによつて異なるが、一般に中和反応生成液量または濃縮反応生成液量の0.5～3倍量(容量)程度とされる。なお、抽剤の前記の使用量の全量を1回で使用してもよく、分割して使用し抽出をくり返してもよい。実用上は、後者が好ましい。後者の場合には3～7回くり返すことが実上好ましく、このときには1回目の抽出での抽剤量は2回目以降の各回の抽剤量よりも多くすることが好ましい。また、2回目以降の各回の抽剤量は各回ともほぼ等量であつてよく、回を重ねるに従つて少くしてもよい。

抽出操作は常圧、減圧あるいは加圧下のいずれにおいても行なわれるが、特に減圧、加圧と

する必要はなく、通常は常圧において行なわれる。またたとえば真空などのようなイナートガスの雰囲気中で無酸系状態で行なうことが好ましい。

抽出温度は抽剤の沸点より低くければよいが、通常は5～55℃で、好ましくは15～45℃とされる。実用上は、特に加熱、冷却することなしに、常温乃至室温で行なわれる。

抽出操作は回分式、半連続式、連続式のいずれの方式でも行なうことができる。連続式多段向流接触法により行なうのが工業的に特に有利である。

抽出装置はそれ自体公知の、あるいはその改良されたどのような装置をも使用することができる。

このようにして得られた抽出液から抽剤を除去し、次いで精留により精製するか、または抽出液を抽出液量に対して0.02～0.1倍量の水で2～3回くり返して洗浄した後、抽剤を除去することにより本発明の目的とする多価ア

ルコールが結晶として得られる。

このようにして得られた多価アルコールは純度が高く、着色していなくまた着色性物質を實質的に含有しない高品質のもので、そのまま合成化学原料および合成樹脂原料などとして好適に使用することができる。たとえば、この多価アルコールと無水フタル酸および/または無水マレイン酸とを反応させて得られた不飽和ポリエステル樹脂は殆ど着色しなかつた。

(実施例)

次に実施例について本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例において「％」は「重量％」を意味する。

実施例1

内容積2ℓの反応缶に、ホルムアルデヒド濃度40.3％のホルマリン 476.1gを仕込み、温度40℃に昇温した後、このホルマリン中に十分に攪拌しながら、純度99.0％の

特開昭61- 93133(4)

i B A 236.8gと水酸化ナトリウム濃度48.0%の水酸ナトリウム水溶液 263.7gとを同時に一定速度で50分かけて加えた。この間、反応温度は58℃まで上昇した。更にこの温度で45分間反応をつづけた。

反応後、10%のギ酸水溶液23.4gを加えて中和し中和反応生成液 1,000g(比重 1.12)を得た。この中和反応生成液中のNPGおよびギ酸ナトリウムの含有率は各々32.5%、24.2%であつた。この中和反応生成液中からのNPGの抽出に際し、まず500mlのi B Aを加え35℃にて窒素雰囲気下で振とう攪拌して1回目の抽出を行なつた。次いで静置して抽出液(上層)と抽残液層(下層)とに分離した。しかるのちこの抽出残液(551ml)に200mlのi B Aを加え、前記同様に処理を行ないNPGの抽出を行なつた。この抽出を4回繰返した後抽残液中に溶存するNPGをガスクロマトグラフィー法によつて定量した

実施例3

ガラス管製(抽出塔径 50mm、抽出塔全長 1,300mm、下部分離室 300ml、上部分離室 120ml、隔壁段数 40、回転板 40)からなる連続抽出装置に、実施例1と同様にして得られた中和反応生成液(NPG 32.5%、ギ酸ナトリウム 24.2%)を3.5ℓ/Hrの速度で連続的に管中央部より供給した。

一方、管底部より抽剤i B Aを3.0ℓ/Hr、更に塔頂部より水 0.2ℓ/Hrを供給し、向流接触させた。

このとき、外部ジャケット式コンデンサーからの加温で抽出層の温度を30~35℃に保ち、また回転数500ppm一定で行なつた。

運転開始後2.5時間の後、系は完全に平衡に達し、以降一定組成の抽出液、および抽残液を得た。

抽残液中に溶存するNPGをガスクロマトグラフィー法によつて定量したところ0.25%

とあり0.1%以下の量であつた。

このようにして得られた計5回分の抽出液の全量は1620mlであつた。

次にこの抽出液全量に対して1/10量の水を加え充分に攪拌しながら、なお、微量溶存しているギ酸ナトリウムを除去した。

この水洗操作を3回くり返した。

水洗後の抽出液から、減圧下でi B Aを回収し、また製品として釜残留分310gを得た。これは回収率95.4%に相当する。

得られた製品NPGの品質分析をしたところ第1表に示す通り高品質であつた。

実施例2

実施例1と同様にして得られた抽出液を、水洗のかわりに減圧下でi B Aを回収し、更に続いて真空蒸留を行ない沸点128.5~130.5℃/40mmHgの留分としてNPGを307gを得た。これは回収率94.5%に相当する。

得られた製品NPGの品質分析をしたところ第1表に示す通り高品質であつた。

であつた。

また抽出液中に溶存するギ酸ナトリウムを定量したところ5ppmであつた。

この24時間分の抽出液を実施例2と同様にして蒸留精製を行ないNPG 29.8kgを得た。これは回収率97.5%に相当する。

得られた製品NPGの品質分析をしたところ第1表に示す通り高品質であつた。

比較例1

抽剤としてi B Aの代りにメチルイソブチルケトン(以下 MIBK と記す)を用いた場合は実施例1と同様にして、NPG 308gを得た。これは回収率94.8%に相当する。

得られた製品NPGの品質分析をしたところ第1表に示す通りで低品質のものであつた。

この原因を調べた結果、1)抽出および次の水洗で十分にギ酸ナトリウムが除去されていなかったこと(2800ppm/抽出液)、2)次のMIBKの回収の際、このギ酸ナトリウムの影響によつてNPGの一部が熱分解を起してい

特開昭61- 93133(5)

ることが判明した。

比較例 2

抽出液中のぎ酸ナトリウムを十分除去(30 ppm 以下)にするためMIBKおよび水洗水の使用量を次のように増量したほかは実施例1と同様にして行つた。

すなわち実施例1と同様な中和反応生成液1000gに1回目の抽出操作として800mlのMIBKを加えて抽出を行なつた。次回から300mlのMIBKを抽残液相(下層)に加えて抽出を行なつた。

この抽出を7回繰返した。

こゝに得られた8回分の抽出液の全量は38

29mlであつた。
抽出液を十分に洗浄する。

次にぎ酸ナトリウムを十分に除去するためこゝに抽出液全量に対して1/10量の水を加えて水洗した。、洗浄する。

この水洗操作を5回くり返した。水洗浄後の抽出液から、減圧下でMIBKを回収し、製品として蒸留成分275gを得た。これは回収率

として84.6%でしかなかつた。品質分析をしたところ第1表に示す通りであつた。

第1表

| 項目 | 実施例 | 1 | 2 | 3 | 比較例1 | 比較例2 |
|----------------------------------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|
| 溶 液 色 (APHA) | | 10 | 10 | 10 | 20 | 15 |
| 溶 液 点 (°C) 抽出後 | | 129.8 | 130.4 | 130.1 | 115.5 | 129.1 |
| エステル分(%) メチルベンゼンとヒドロキシベンゼンとして | | 0.61 | 0.25 | 0.32 | 1.82 | 0.70 |
| アルデヒド分(%) ヒドロキシベンゼンアルデヒドとして | | 0.04 | 0.02 | 0.02 | 0.94 | 0.05 |
| 酸 分(%) ぎ酸として | | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.51 | 0.04 |
| 水 分(%) | | 0.15 | 0.11 | 0.12 | 0.88 | 0.30 |
| *) フタル酸誘導体は黄色 | | 1 | 1 | 1 | 5 | 2 |

*) 比較例は JIS K 1510による。

実施例 4

内容積 2 l の反応缶に水で希釈したホルムアルデヒド濃度 12.0% のホルマリン希釈液 742.3g を仕込み温度 40°C に昇温した後、このホルムアルデヒド水溶液中に十分に攪拌しながら純度 99.2% の nBA 71.2g と水酸化ナトリウム濃度 48.0% の水酸ナトリウム水溶液 84.0g とを同時に一定速度で 35 分かけて加えた。この間、反応温度は 60°C まで上昇した。更にこの温度で 3.0 分間反応をつづけた。

反応後、10% のぎ酸水溶液 7.2g を加えて中和した。

次いで、この中和反応生成液を減圧 (300 mmHg) 下で単蒸留法で濃縮し水などの低沸点成分 613.8g を除去した。

この濃縮反応生成液 290.0g (比重 1.21) 中の TMP およびぎ酸ナトリウムの含有率は各々 42.3%、22.0% であつた。

この濃縮反応生成液に 1 回目の抽出操作とし

特開昭61- 93133(6)

て150mlのnBAを加え35℃にてN₂雰囲気下で振とう攪拌し1回目の抽出操作を行なった。

次いで、静置して抽出液層(上層)を分離した。その抽出残液(195ml)に50mlのnBAを加え、前記と同様に抽出を行ないTMPの回収抽出を行なった。この抽出を4回繰返した後、抽出残液中に溶存するTMPをガスクロマトグラフィー法によつて定置したところその量は0.1%以下であつた。

このようにして得られた計5回分の抽出液の全量は478mlであつた。

次いで微量溶存している酸ナトリウムを除くために、この抽出液全量に対して1/10の水を加えて、充分に攪拌した。この水洗操作を2回くり返して行なった。

水洗後の抽出液から、減圧下でnBAを回収し、更に続いて真空薄膜蒸留を行ないTMP(これは回収率94.8%に相当する。)116.7gを得た。

得られた製品TMPの品質分析をしたところ

第2表に示す通り高品質であつた。

第2表

| 外 観 | 純 白 結 晶 |
|---------------|---------|
| 融 点(℃) | 58.9 |
| 酸 分(%) | 0.001 |
| 水 分(%) | 0.01 |
| 灰 分(%) | 0.001 |
| フタル酸 樹脂着色度 | 1 |

(本発明の効果)

本発明によれば、回収された多価アルコールは純度が高く、着色物質および着色性物質が実質的に含まれず、合成化学原料および合成樹脂原料として好適に使用される。

また、本発明では目的とする多価アルコールを抽出液から容易に回収することができ、また多価アルコールの回収率は極めて高い。

さらに、抽剤は、原料ブチルアルデヒドと同じアルデヒドであるので、反応系へ戻しても当然に反応に悪影響を与えないので循環使用が可

能である。また抽出液の水洗浄後の分離下層液でさえも、他の抽剤では必要とされる抽剤の除去をすることなく、そのまま反応系に戻しても何等悪影響を与えることなく循環再使用が可能であり、クローズドシステム化を可能ならしめる。

このように本発明により多価アルコール製造工程は簡略化され、かつコストの低下が可能となり、しかも公害防止の立場からも、工業的には極めて有利な方法である。

特許出願人 三菱瓦斯化学株式会社
代表者 長 野 和 吉

代 理 人 小 堀 貞 文